

RECEIVED  
CENTRAL FAX CENTER

SEP 28 2005

DT14 Rec'd PCT/PTO 03 OCT 2004

APPLICANT: Mats SUNDBERG et al.  
FOR: METHOD OF MAKING A HEATING ELEMENT OF MOLYBDENUM  
SILICIDE TYPE

DKT NO: 1737

RECEIVED:

TRANSMITTAL LETTER (2 pages)  
CREDIT CARD PAYMENT FORM (1 page)  
APPLICATION DATA SHEET (3 pages)  
SPECIFICATION - (8 pages) (PCT/SE03/00556)  
w/ International Publication Cover Sheet - (1 page) (WO 03/087016 A1)  
PRELIMINARY AMENDMENT - (7 pages) w/Abstract (1 page)  
w/Attachment A (7 pages)  
w/Attachment B (7 pages)  
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT (2 pages)  
w/Information Disclosure Citation in an Application (1 page)  
w/International Search Report (2 pages)  
w/International Preliminary Examination Report (5 pages)  
w/2 Foreign References

10/510144

Express Mail Label No.: ER 593022733 US

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT SPECIFICATION

NO DRAWINGS

899,464



Date of Application and filing Complete Specification June 19, 1959.

No. 21165/59.

Application made in Sweden (No. 6752) on July 16, 1958.

Complete Specification Published June 20, 1962.

Index at acceptance:—Classes 82(1), A8(A1:A2:H:Q:U:W:Y:Z2:Z12), A(10:11), AX; 37, K(1D6:2RX), K2S(1:6:7:17:20:26), K2SX; and 39(3), H(2E4H:3C).

International Classification:—C22c, H01m, H05b.

## COMPLETE SPECIFICATION

### Improvements in or relating to Thermo-couples made with Thermo-electric Alloys

We, AKTIEBOLAGET KANTHAL, of Hallstahmmar, Sweden, a corporation duly organized and existing under the laws of the Kingdom of Sweden, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a thermo-couple, one leg of which is formed from a thermo-electric alloy which is particularly suitable for use at very elevated temperatures, and which consists of an intermetallic composition containing molybdenum, silicon and aluminium.

It is known (J. Appl. Phys. 1953) that  $\text{MoSi}_2$  exhibits a thermo-electric effect within the range from  $-60^\circ \text{C.}$  to  $+600^\circ \text{C.}$ , with respect to platinum, which nearly corresponds to that of copper. It is therefore known to use the highly temperature-resistant molybdenum disilicide as a thermo-couple. It is also known (British Patent Specification No. 739,693) that molybdenum disilicide with 30—40% of Si and certain other constituents may be used in thermo-couples at elevated temperatures. The suggested other constituents are titanium silicide, tungsten silicide, chromium silicide, aluminium oxide, thorium oxide, titanium oxide, zirconium oxide, and silicon carbide. Furthermore, it is known that up to 25% of the silicon atoms of the molybdenum disilicide may be substituted by carbon, boron or nitrogen.

The thermo-electric alloy forming the positive leg of the thermo-couple of the present invention is distinguished from such previously used alloys in that it is a molybdenum disilicide alloy, wherein 20—60 per cent of the silicon atoms have been substituted by atoms of aluminium. The crystal

structure of the molybdenum disilicide, which is normally of the C 11 lattice type, becomes entirely converted into the C 40 lattice or chromium silicide type. This modification of the crystal structure surprisingly results in the production of a considerable thermo-electric effect by the alloy used according to the present invention, as compared with pure  $\text{MoSi}_2$ , for example. Other advantages are high mechanical strength, oxidation resistance and resistance to thermal shocks. By variation of the Al-content, variations in the thermo-electric effect may be obtained which are not necessarily accompanied by serious deterioration of the mechanical or chemical properties. In this respect, the alloys according to the present invention are distinguished from the previously known thermo-electric molybdenum silicide base alloys. A thermo-couple according to the invention, which is suitable for use at elevated temperatures in oxidising atmospheres, thus comprises at least one leg which contains a thermo-electric alloy as described above. Preferably, such a thermo-couple has a positive leg containing the said alloy, and a negative leg containing molybdenum disilicide.

An alloy is described in British Patent Specification No. 731,616 for use as a high temperature electrical resistance, which has the weight composition; molybdenum 50—84%, silicon 15—48%, and aluminium 1—25%. This alloy has not hitherto been known to have any thermoelectric properties, however.

The thermo-electric alloy used according to the invention may also, if desired, include one or more other metals, in which case up to a maximum of 50 per cent of the molybdenum atoms are substituted by atoms of one or more of the metals Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, W and Cr. Thus, the composition of these thermo-electric alloys may be written:—

[Price 4s. 6d.]

Price 25p

BEST AVAILABLE COPY

( $Mo_{1-x}M_y$ )( $Si_{1-y}Al_x$ )<sub>2</sub> wherein  $0.2 < x < 0.6$  and  $0 < y < 0.5$  and M is one or more of the other metals specified.

The legs containing the thermo-electric alloy of thermo-couples according to the invention are preferably made by a powder metallurgy process by sintering after admixture of a ceramic binding substance. Preferably, the ceramic binding substance is composed essentially of very finely powdered silica, preferably in the form of a glass. However, it may also contain other oxides or silicon carbide. Conveniently, the final sintering is carried out in air, in which case a certain internal oxidation takes place. The ceramic component should preferably not exceed 30 percent by weight of the material.

Thermo-couples according to the invention may also advantageously be used as heating resistors for producing high temperatures. In such a case, the element is coupled to serve as thermo-couple only for the short periods when the thermo-voltage is measured and to serve as an electrical heating resistor for the remaining periods. The resulting thermo-voltage may be used in practice for controlling the current supply to the resistor through a relay. Preferably, the welded joint between the two legs should be disposed internally of the furnace, at or adjacent a lead-in electrode, so that it is not subjected to higher temperatures than those of the furnace room.

The following example illustrates a practical embodiment of a thermo-couple according to the invention for use at 1600° or 1700° C:—

Positive leg: 4% by weight  $SiO_2$   
96% by weight alloy of the following composition ( $Mo_{0.4}Ti_{0.6}$ )( $Si_{0.4}Al_{0.6}$ )<sub>2</sub>

Negative leg: 9% by weight  $SiO_2$   
91% by weight  $MoSi_2$

The thermo-electric effect increased regularly with the temperature and attained the following values:—

800° C.	10 millivolts
1000° C.	14 "
1200° C.	19 "
1400° C.	24 "
1600° C.	31 "

Both legs were 6 mm cylindrical rods, made by extrusion and sintering, and joined by resistance butt welding. The more oxidation-resistant negative leg may alternatively be formed as a tube which is closed at one end and surrounds the rod-shaped positive leg.

The above disclosed combination may also be used as an electrical heating resistor and should then have the following dimensions: The positive leg is formed as a hair pin,

whereof one portion is of 6 mm diameter and acts as glowing zone. One end of the loop is enlarged to 14 mm and is long enough to extend out from the furnace as a cold lead-in electrode. The other end is welded to a 9 mm negative leg which is similarly elongated to act as a cold lead-in electrode. As the alloy forming the negative leg has about half as high a specific resistance at 1600° C. as the alloy forming the positive leg, this lead-in electrode remains cool enough without special cooling devices. For the same reason, the welded joint attains the same temperature as the furnace room, provided it is disposed at a suitable place in the furnace, notwithstanding the fact that it is disposed adjacent the hot glowing zone.

#### WHAT WE CLAIM IS:—

1. A thermo-couple which is suitable for use at elevated temperatures in oxidizing atmospheres, having at least one leg which comprises a thermo-electric molybdenum disilicide alloy having the crystal structure C 40 (CrSi<sub>2</sub>-type) in which 20–60 percent of the silicon atoms have been substituted by aluminium atoms.

2. A thermo-couple according to Claim 1, having a positive leg containing the thermo-electric alloy, and a negative leg containing molybdenum disilicide.

3. A thermo-couple as claimed in Claim 1 or 2, in which the thermo-electric alloy is of the composition ( $Mo_{1-x}M_y$ )( $Si_{1-y}Al_x$ )<sub>2</sub> wherein M is one or more of the metals Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, V, W, Cr, x is between 0.2 and 0.6 and y is between 0 and 0.5.

4. A thermo-couple as claimed in Claim 3, in which the alloy has the composition ( $Mo_{0.4}Ti_{0.6}$ )( $Si_{0.4}Al_{0.6}$ )<sub>2</sub>.

5. A thermo-couple as claimed in any preceding claim, in which the thermo-electric alloy is in powder form sintered in the presence of a ceramic binding agent.

6. A thermo-couple as claimed in Claim 5, in which the binding agent comprises not more than 30% of the material constituting the leg.

7. A thermo-couple as claimed in Claim 5 or 6, in which the binding agent comprises finely-divided silica.

8. A thermo-couple as claimed in Claim 7, in which the binding agent is a glass.

9. A thermo-couple according to Claim 1, substantially as hereinbefore described.

POLLAK, MERCER & TENCH,  
Chartered Patent Agents,  
Audrey House, Ely Place,  
London, E.C.1,  
Agents for the Applicants.

Leamington Spa: Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press.—1962.  
Published at The Patent Office, 25, Southampton Buildings, London, W.C.2, from which copies may be obtained.

BEST AVAILABLE COPY



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT  
PATENTSCHRIFT NR. 179100

Ausgegeben am 10. Juli 1954

Kl. 40 b, 15/01

**METALLWERK PLANSEE GESELLSCHAFT M. B. H. IN REUTTE (TIROL)**  
**Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter und Verfahren zu dessen Herstellung**

Angemeldet am 24. August 1951. — Beginn der Patendauer: 15. Dezember 1953.

Als Erfinder werden genannt: Dr. phil. Richard Kiefler in Reutte (Tirol), Dipl. Ing. Dr. techn. Kamillo Konopicky in Millstatt (Kärnten) und Dipl. Ing. Friedrich Benesovsky in Reutte (Tirol).

Werkstoffe für hohe Temperaturen, insbesondere für Heizleiter, werden bekanntlich aus hochschmelzenden Metallen, Metalloidskribiden, Graphit usw. aufgebaut. Während die hochschmelzenden Metalle und Graphit nur unter Schutzgas oder reduzierenden Arbeitsbedingungen verwendet werden können, kann man aus Siliziumkarbid bestehende Widerstandskörper auch an Luft bzw. in oxydierender Atmosphäre verwenden. Die Anwendung von Schutzgas schränkt den Einsatz der oben erwähnten Widerstandskörper dadurch ein, daß man einerseits häufig an komplizierte Ofenbauarten, gebunden, andererseits die reduzierende Ofenatmosphäre keineswegs immer erwünscht ist. Heizleiter aus Siliziumkarbid haben wieder den Nachteil, daß sie sehr spröde sind und im Betrieb den Widerstand ändern.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, zunderfeste Werkstoffe für Heizleiter aus hochschmelzenden Metallen mit metallischen und nichtmetallischen, zunderfesten Deckschichten aufzubauen. So wurde beispielsweise versucht, Molybdän-Heizleiter mit Aluminium-Silizium-Deckschichten zu versehen, die durch Oxydation nachträglich in Sillimanit-Schutzschichten übergeführt wurden. Solche Heizleiter haben den Nachteil, daß im Falle einer Verletzung der Deckschicht der Heizleiter rasch durchbrennt und somit unbrauchbar wird. Neuerdings wurde auch vorgeschlagen, bei hochschmelzenden Metallen Deckschichten aus Metallsiliziden anzubringen. Diesen Heizleitern haftet derselbe Nachteil wie den vorgenannten an, daß bei Verletzung der Schutzschicht eine vollkommene Zerstörung des gesamten Heizleiters nicht aufzuhalten ist.

Es ist auch bereits bekannt, daß Molybdänsilizid zunderfest ist und selbst beim Glühen in einem lebhaften Sauerstoffstrom keine sichtbaren Veränderungen zeigt. Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Molybdänsilizid auch bei sehr hohen Temperaturen (über 1000° C) genügend zunderfest und mechanisch widerstandsfähig ist, um als Heizleiter verwendbar zu sein. Erfindungsgemäß wird ein hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen durchgehend aus einer Molybdän-Silizium-Legierung gebildet, die noch weitere

Zusätze enthalten kann. Von besonderem Vorzug hat sich das Dreistoffsystem Molybdän-Silizium-Aluminium gezeigt, gemäß welchem der Heizleiter, z. B. aus Molybdänsiliziden und Molybdänaluminiden, oder einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdän (beispielsweise in Form eines Skelettes) und einer Aluminium-Silizium-Legierung oder Molybdänaluminid und Silizium aufgebaut sein kann.

Heizelemente gemäß vorliegender Erfindung können auf beliebige Art und Weise hergestellt werden. So ist es möglich, rohr- und stangenartige Körper durch Gießen, vorteilhafter jedoch nach pulvermetallurgischen Verfahren durch Strangpressen und anschließendes Sintern, gegebenenfalls unter Anwendung von Druck, zu erzeugen. Es kann aber z. B. auch ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminium-Legierung gebildeter Skelettkörper mit einer Aluminium-Silizium-Legierung getränkt werden.

Im nachfolgenden sei die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Durch Schmelzen oder Heißpressen hergestellte, pulverisierte Molybdänsilizide ( $\text{MoSi}_2$ ) wird mit Plastifizierungsmitteln versetzt und durch Strangpressen zu Stäben oder Rohren geformt. Nach dem Ausdampfen des Plastifizierungsmittels werden bei Temperaturen von 1400 bis 1600° C die Preßlinge in einem Hochfrequenzvakuumofen etwa 1—2 Stunden gegläht (geglüht). Man erhält auf diese Weise Sinterkörper mit metallischer Leitfähigkeit, verhältnismäßig guter Festigkeit und sehr hoher Zunderbeständigkeit.

Zur Herstellung eines Werkstoffes auf Molybdänsilizid- und Molybdänaluminid-Basis wird ein durch Schmelzen gewonnenes Molybdän-Disilizid fein pulverisiert und mit etwa 5% Molybdänaluminid versetzt. Das Gemisch wird mit einem Plastifizierungsmittel versetzt, das bei Rotglut ausgetrieben wird. Nach einer Vorsinterung bei etwa 1100° C wird der Heizstab bei einer Temperatur von 1600° C im direkten Stromdurchgang in Vakuum, reduzierender oder in oxydierender Atmosphäre fertiggesintert. Vor der Inbetriebnahme empfiehlt es sich auf alle

BEST AVAILABLE COPY

- 2 -

Nr. 179100

Fälle, den Heizleiter zur Bildung einer festhaftenden, gasdichten Zunderschicht kurzzeitig in oxydierender Atmosphäre zu erhitzen, besonders wenn die Hochsinterung unter nichtoxydierenden Bedingungen stattgefunden hat. Hierbei bildet sich nach eventuell geringfügigen Abbrauchen von Molybdän-Trioxyd eine quarzglasartige Zunderschicht, die erstaunlich festhaftend und gasdicht ist und auch bei mehrhundertstündiger Erhitzung auf Temperaturen zwischen 1350 und 1600° C keine schädliche Oxydation des Grundkörpers zulässt. Es kann angenommen werden, daß auch das aus dem Aluminid stammende Aluminiumoxyd ebenso wie niedere Molybdänoxyde an der Bildung der festhaftenden Deckschicht teilnehmen.

Der Vorteil hochaluminioxydhaltiger Deckschichten von mehr „mullit-“ oder „sillimanit-artigen“ Charakter geht aus nachfolgendem Beispiel hervor:

70 Teile Molybdänsilizid und 30 Teile Molybdänaluminid (ungefähre Zusammensetzung  $\text{MoAl}_2$ ) werden gemengt und in einer Schmelz-  
 25 presse zu einem rohrförmigen Körper verpreßt. Der Preßling wird bei 1200° C in Kohlensäure vorgebrannt und darauf im direkten Stromdurchgang bei etwa 1600° C fertiggesintert. Vor der  
 30 Endsinterung werden zweckmäßig verdickte Roden in Rohrform aufgesetzt und beim Hochsintern mit dem rohrförmigen Heizleiter verbunden.

Da die Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Werkstoffes auf Silizid-Aluminid-Basis bei Verwendung für Heizleiter verhältnismäßig hoch ist, können nur dünne Querschnittsformen wie dünne  
 35 Stäbe bzw. dünnwandige Rohre Verwendung finden. In besonders gelagerten Fällen ist es zweckmäßig, zur Erhöhung des Widerstandes den Legierungskomponenten Zusätze hochschmelzender Oxyde zu geben, die möglichst mit den Grundkörpern keine Reaktion eingehen. Als solche Oxyde haben sich besonders die bei hohen Temperaturen leitenden Oxyde Zirkon-  
 40 oxyd und Thoriumoxyd, sowie die bei höheren Temperaturen praktisch nicht leitenden Oxyde Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd,  $\text{SiO}_2$ , je nach Verwendungszweck bewährt. Am nachfolgenden Beispiel seien diese Verhältnisse weiter erläutert:

Ein Gemenge aus 60% Molybdänsilizid, 10% Molybdänaluminid und 30% Zirkon-  
 45 oxyd wird in flache Graphitmatrizen mit einer zylindrischen Ausnehmung geschüttet. Die Matrize wird anschließend einer Drucksinterpresse zugeführt und auf das Sintergut nach Erhitzung auf 1400° C ein leichter Druck von etwa 150

bis 200 kg/cm<sup>2</sup> ausgeübt. Die Erhitzung der Matrizen kann im Hochfrequenzfeld oder durch Widerstandserhitzung mit Hilfe der Graphitstempel erfolgen.

Der Erfindungsgegenstand ist jedoch nicht allein auf die Verwendung von Molybdän-Legierungen beschränkt, sondern es kann das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall, wie Wolfram, Tantal, Niob  
 50 usw. oder Chrom ersetzt sein.

# PATENTANSPRÜCHE:

1. Hochwarm- und zunderfester Werkstoff für Heizleiter für hohe Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß er durchgehend aus einer Molybdänsilizium-Legierung und gegebenenfalls weiteren Zusätzen besteht.

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium-Aluminium-Legierung besteht.

3. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß er aus Molybdänsilizen und Molybdänaluminiden besteht.

4. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer Molybdän-Silizium- und einer Aluminium-Silizium-Legierung besteht.

5. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 50–85%, vorzugsweise 60–75% Molybdän und 15–50%, vorzugsweise 25–40% Silizium enthält.

6. Werkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er neben Molybdän und Silizium noch 1–50% der Gesamtmenge Aluminium enthält.

7. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Molybdän teilweise durch mindestens ein anderes hochschmelzendes Metall wie Chrom, Tantal, Niob oder Wolfram ersetzt ist.

8. Werkstoff nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß hochschmelzende Oxyde, wie Zirkonoxyd, Thoriumoxyd, Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, Siliziumdioxyd einzeln oder zu mehreren in einer Gesamtmenge bis zu 60%, vorzugsweise 20–30%, zugesetzt sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines Werkstoffes nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus Molybdän, einer Molybdän-Silizium- oder Molybdän-Aluminium-Legierung gebildeter Skelettkörper mit einer Aluminium-  
 100 silizium-Legierung getränkt wird.

Beste verfügbare Kopie

BEST AVAILABLE COPY